

Magyar Kémiai Folyóirat
HUNGARIAN JOURNAL OF
CHEMISTRY

Kémiai Közlemények
CHEMICAL COMMUNICATIONS

103. évfolyam, 12. szám, 1997. december

Főszerkesztő: Pungor Ernő

Szerkesztő: Hangos Istvánné

Szerkesztő: Csákvári Béla

A Magyar Kémiai Folyóirat szerkesztőbizottsága:

Bárány Sándor, Beck Mihály, Berecz Endre, Bernáth Gábor, Burger Kálmán, Dékány Imre, Farsang György, Fogarasi Géza, Görög Sándor, Hollósi Miklós, Inczédy János, Inzelt György, Kiss Tamás, Kőrös Endre, Lakatos István, Lipták András, Medzihradsky Kálmán, Nagy Lajos György, Nagy Miklós, Nagypál István, Náray-Szabó Gábor, Papp Sándor, Sohár Pál, Szántay Csaba, Szepesi Gábor, Tüdős Ferenc, Vértess Attila, Záray Gyula és Zrínyi Miklós

Műszaki újdonságok rovatvezetője: Pólos László

TARTALOM

Virág Miklós, Stájer Géza, Szabó E. Angela, Bernáth Gábor, Sohár Pál és Reijo Sillanpää: 3-endo-(Hidroximetil)-5-exo-biciklo[2.2.1]heptil-2-endo-amin regioszelektív szintézise és átalakítása telített vagy részlegesen telített diendo-kondenzált heterociklusokká

Abdul Shaban, Kálmán Erika és Telegdi Judit: A rézkorrózió inhibíciója benzihidroxámsav-származékokkal vizes nátrium-klorid-oldatban

Görgényi Miklós, Király Zoltán, Körtvélyesi Tamás, Herman Van Langenhove és Seres László: Szerkezet és retenció kapcsolata a hidrazonok gázkromatográfiájában

Finta Zoltán, Hell Zoltán és Tóke László: Ciklopropánkarbonsav-származékok előállításának és reakcióinak vizsgálata

Rausch Henrik és Braun Tibor: Szennyezőelemek vizsgálata különböző kereskedelmi C60 és C70 gyártmányokban és azok kiindulási anyagaiban műszeres neutronaktivációs analízissel

Kémiai Közlemények

Bodor Miklós (USA), Csizmadia Imre (Kanada), Diósady Levente (Kanada), Fendler János (USA), Fodor Alpár (Románia), Hegedűs Lajos (USA), Horváth Csaba (USA), Kékedy László (Románia), Keller András (Anglia), Kennedy József (USA), Kovács Ervin (Svájc), Matherny Miklós (Szlovák Köztársaság), Oláh György (USA), Pásztor Tibor (Jugoszlávia), Pretsch Ernő (Svájc), Rabó Gyula (USA) és Somorjai Gábor (USA)

CONTENTS

M. Virág, G. Stájer, A. E. Szabó, G. Bernáth, P. Sohár and R. Sillanpää: Regioselective synthesis of 3-endo-hydroxymethyl-5-exo-phenylbicyclo [2.2.1]heptane-2-endo-amine and its transformation to saturated or partially saturated diendo-fused heterocycles

A. Shaban, E. Kálmán and J. Telegdi: Inhibition of copper corrosion in chloride solution by benzo-hydroxamic acids

M. Görgényi, Z. Király, T. Körtvélyesi, H. Van Langenhove and L. Seres: Structure-retention relationship in the gas chromatography of hydrazones

Z. Finta, Z. Hell and L. Tóke: Examination of the preparation and reactions of cyclopropane-carboxylic acid derivatives

H. Rausch and T. Braun: Multielemental characterization of several brands of C60 and C70 fullerenes and fullerene precursors by instrumental neutron activation analysis

Chemical Communications

Rézkorrózió inhibíciója benzhidroxámsavakkal kloridion jelenlétében

Shaban Abdul, Kálmán Erika, Telegdi Judit
MTA Központi Kémiai Kutató Intézete
Budapest 1525, Pf.17.

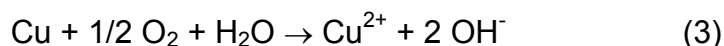
Bevezetés

A rézet és ötvözeit gyakran használják tengeri környezetben, mivel jó a korróziós ellenállóképességük a savas tengervízben. Ugyanakkor elektropolírozásnál és elektrogravimetriánál klorid ionok jelenlétének fontos szerepe van. Fenti okok miatt a figyelem a réz klorid-oldatokban való viselkedésének tanulmányozására irányult. Bár a réz korróziója nem jelentős semleges vizes oldatokban, a korróziós termékekből származó rézionok jelentős károk at okoznak.

A legtöbb rézkorróziós reakció módosításához vagy gátlásához különböző adalékok adagolása szükséges. Bár az irodalomban sokféle hatékony anyaggal találkozunk, ezek közül csak keveset tanulmányoztak behatóan. Részletesen vizsgálták az azolókat, különös tekintettel a triazolokra, melyek nagy hatékonyságú inhibitorai a réznek [1-3]. A szigorúbb környezetvédelmi előírások a toxikus inhibitorok környezetbarát inhibitorokkal való helyettesítésére ösztönöznek. A hidroxámsavak jól ismert kelátképzői az 1-, 2- és 3-vegyértékű fémionoknak [4]. A korábbi vizsgálatok azt mutatták, hogy a hidroxámsav származékok a réz korróziójának hatékony inhibitorai [5]. A nagy számú rézhinhibitorokkal foglalkozó kutatás ellenére a fémkorrózió inhibíciójának pontos mechanizmusa nem megfelelően értelmezett. Ennek tanulmányozásánál a kutatóknak számolni kell az olyan felületi termékekkel mint például az oxidok valamint a különböző sók hatásaival [1,2]. Ennél a megközelítésnél az elméleti és a gyakorlati szempontok megegyeznek. A gyakorlatban általában az inhibitorok egyelőre már létező oxid- vagy sőrételen keresztül hatnak. Ezzel tovább bonyolódik a korróziós rendszer, mivel újabb folyamatokat kell figyelembe venni. Korrózióv közegben a réz anódos oldódási folyamata két lépésben megy végbe [3]:



Semleges vizes oldatokban, ahol oxigén van jelen, a következő reakcióval írható le a réz anódos oldódási folyamata:



Ha komplexáló ionok, mint például kloridionok vannak jelen a korrózióv vizes közegben, figyelembe kell venni komplex rézionok, mint pl. CuCl_2^- jelenlétét. A közel semleges pH-jú, oxigéntartalmú közegben lejátszódó anódos

folyamatok a következő egyenletekkel írhatók le, melyek az elektródok folyadékba merülésének:



Kloridion tartalmú közegben a réz anódos oldódásánál, amikor a réz kloridos komplexei a fő termékek, a tömegáram hatása jelentős. Ha a kloridion koncentráció 1M-nál kisebb, a réz elektrokémiai oldódása a kloridionra vonatkoztatva másodrendű. Ebben a kloridkoncentráció tartományban a CuCl_2^- a domináns alkotó [2]. A réz oldódási kinetikáját a látszólagos Tafel tartományban különböző mechanizmusokkal (például a 4. és 5. egyenlettel leírtakkal) jellemezhetjük.

A rézkorrózió javasolt elektrokémiai mechanizmusát igazolhatják a különböző elektrokémiai és elektrogravimetriai módszerek. Elektrokémiai potenciosztatikus polarizációs görbékkel és elektrokémiai impedancia spektroszkópiai mérésekkel vizsgáltuk a benzhidroxámsav származékainak inhibíciós hatékonyságát a réz korróziójára, nátriumklorid oldatban. Ha váltakozó feszültség éri egy kvarckristálylap két oldalát, kristálylap oszcilláló mozgást végez. A kvarckristály oszcillációját nagyértékben befolyásolja a tömege. Ideálisan esetben már egy-molekulás adszorbeált réteg is detektálható. Az elektrokémiai kvarckristály mikromérleg (ECQMB) lehetővé teszi, hogy meghatározzuk a korrózió mértékét és megfigyeljük az inhibitorok adszorpciós viselkedését a réz elektród felületen. Vizes oldatokban Joep és munkatársai [6] ECQMB módszert alkalmaztak korrózióinhibíció vizsgálatainál. Az inhibitor adszorpciójában vagy a fém oldódási sebességében lévő különbség és a filmvastagság szimultán megjeleníthetők [6,7]. Az ECQMB módszer lehetővé teszi a korrózió tanulmányozására különböző fémötvözeteknél is.

KÍSÉRLETI MÓDSZER

Vegyszerek és oldatok

Analitikai tisztaságú nátriumklorid kétszer desztillált vízben készült oldatát használtunk a vizsgálatokhoz minden további tisztítás nélkül. A benzhidroxámsavakat, melyeket a megfelelő karbonsavkloridból és hidroxilaminból szintetizáltunk, átkristályosítással tisztítottuk [9]. A tisztaságot elemanalízissel, vékonykromatográfiával és olvadáspont meghatározással ellenőriztük.

Elektrokémiai mérések

A potenciosztatikus polarizációs méréseknél egy három elektródos üveg cellát használtunk. A segédelektrod (CE) egy 90 cm^2 felületű platina félhenger, a referencia elektród telített kalomel elektród (SCE) volt. Munkaelektrodnak egy 99.99 %-os tisztaságú, 9.5 mm átmérőjű, epoxi gyantába ágyazott rézrudat alkalmaztunk. A munkaelektrodot 800-as majd

1200-as szemcseméretű csiszolópapírral políroztuk, acetonnal mostuk, leöblítettük desztillált vízzel, majd azonnal belemerítettük az elektrolit oldatot tartalmazó cellába. Az elektród korróziós potenciálját 5 mV/ 5 percnél kisebb változásig mértük. A méréseket szobahőmérsékleten és folyamatos keverés mellett végeztük. A polarizációs mérésekhez egy számítógép által vezérelt Solartron elektrokémiai mérőberendezést (Mod. 1286) használtunk. A korróziós potenciáltól kiindulva a feszültséget automatikusan változtattuk 500mV értékig az anódos tartományban 15 mV/perc-es lépésközzel.

Egy forgó lemezelektrod szerelvényt alkalmaztunk az EIS mérésekhez, egy 250 ml 3-elektrodos cellát, a körülmények hasonlóak voltak a fent leírtakhoz. Munkaelektrodnak egy teflon mintatartóba helyezett, 99.99%-os tisztaságú, 0.2 cm² felületű forgó rézelektrodot választottunk, melynek forgási sebessége 500 rpm volt. A mérésekhez komputer által irányított Solartron ECI-1286 és FRA-1250 berendezéseket használtunk. A korróziós potenciálon mért adatokat 0.01 és 10000 Hz frekvencia tartományban regisztráltuk.

A réz anódos polarizációjának viselkedését 0.5 M NaCl oldatban benzhidroxámsavak hozzáadásával és anélkül az 1. ábra foglalja magába.

Elektrogravimetriás módszer

Az alkalmazott kvarckristály egy 12mm átmérőjű és 10 MHz névleges oszcillációs frekvenciájú AT vágott lemez volt. Az Aranyelektrod tapadását a rezgő kristályhoz króm réteg biztosítja. A rezezt galvanosztatisztikus úton választottuk le savas rézfürdőből, mely 0.5 M CuSO₄-ot, 0.5 M H₂SO₄-at és 1M etanolt [6,7] tartalmazott. A frissen leválasztott réz elektródot alaposan lemostuk desztillált vízzel, majd azonnal agresszív oldatot adagoltunk a cellába. A méréseket a korróziós potenciálon végeztük egy PS-205 típusú potenciósztát/galvanosztáton és egy EQCN-700 típusú (ELCHEMA) elektrokémiai kvarckristály nanomérlegen. A programozott hullám-forma a VOLTSCAN Valós-Idő Adat Ellátó Rendszerből (Intellect Software) származott. Telített kalomel elektródot (SCE) és egy platina drótot használtunk referencia- illetve segédelektrodként. A frekvenciaváltozásokat az idő függvényében automatikusan konvertálta a berendezés a kvarc elektród felületén bekövetkezett tömegváltozásokká.

KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

Elektrokémiai eredmények

A réz anódos polarizációjának viselkedését benzhidroxámsavak jelenlétében vagy anélkül az 1. ábra foglalja magába. Mindegyik görbén három elkülönülő terület látható, jó egyezésben más kutatók munkáival [1-3]: a Tafel tartomány alacsonyabb túlfeszültségeknél egy csúcsáramsűrűséget (i_{peak}), majd a csökkenő áramoknál egy minimum értéket ér el (i_{min}), és végül egy hirtelen áramsűrűség-növekedés vezet el egy határértékhez (i_{lim}). A látszólagos Tafel tartományban a görbék enyhén eltérnek az összehasonlítótól. A különböző görbékhez meghatározott anódos görbeszakasz meredekségeket (β_a) és az i_{peak} értékeket az 1. táblázatban vannak összefoglalva. A Tafel tartomány megvan a benzhidroxámsavak jelenlétében és hiányában is, de a korrózió közeghez adagolt inhibitorok jelenléte a polarizációs görbét alacsonyabb

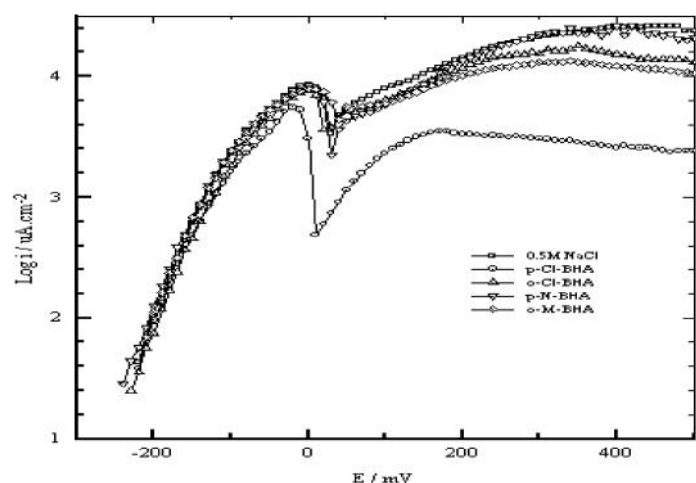
i_{lim} , i_{min} és i_{peak} értékek felé toltá. Maximális eltolódást a para-klórbenzhidroxámsav okozott. A görbék majdnem fedték egymást i_{peak} és i_{min} értékek között kivéve a para-klórbenzhidroxámsavét, amikor is egy, az összehasonlító oldatnál mért értéknél is kisebb i_{min} -t mértünk (1. táblázat).

1. táblázat

A rézelektrod korróziós inhibíciós paraméterei 0,5M NaCl-ban, benzhidroxámsav származékok jelenlétében vagy anélkül

NaCl + Inhibitor	β_a (mV/Dec)	(i_{peak}) ($\mu A/cm^2$)	(i_{min}) ($\mu A/cm^2$)	Polarizációs ellenállás (R_p) (k ohm cm^2)
BLANK	65	8700	3675	3.5
p-Cl-BHA	82	5620	485	17.2
o-Cl-BHA	72	7820	3935	9.7
p-N-BHA	75	7780	2265	13.0
o-M-BHA	72	7940	4345	5.5

Nagyobb áramsűrűségcsökkenést figyeltünk meg azon potenciálokon, melyek nagyobbak voltak az i_{min} -nek megfelelő feszültségértékeknél. Jelentős változást észleltünk az i_{lim} értékében minden vizsgált benzhidroxámsavnál, kivéve a para-nitrobenzhidroxámsavat.

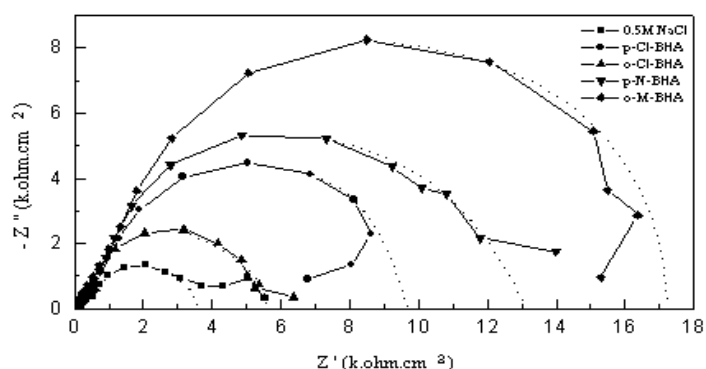


1. ábra

Réz elektród anódos polarizációs görbéi 0.5 M NaCl-ban 0.001 M koncentrációjú inhibitor hozzáadásával ill. hozzáadása nélkül szobahőmérsékleten

A korróziós potenciálon mért váltóáramú impedancia eredményeket Nyquist diagram jeleníti meg a 2. ábrán. Hasonlóan Fiaud[1] és Mansfeld [10] eredményeihez, két, nem teljesen elkülöníthető félkört kaptunk, melyek jól jellemzik a Cu_2O rétegen keresztüli anódos tömegáramlási reakciót. A magas frekvenciákon mért félkör (2. ábra) az elektródfelszínén adszorbeálódott CuCl változását jelzi, amint azt a (4) és (5) reakciók leírják, míg az alacsony frekvenciájú rész a CuCl_2^- és más, az elektród felszínén adszorbeálódott anyagok diffúziós folyamatait reprezentálja. Alacsony frekvenciatartományban a görbék elhajlása figyelhető meg az elektród felületének instabilitása miatt. Az ebben a tartományban lévő félkör sugara a polarizációs ellenállás (R_p) értékét reprezentálja. Az első táblázatban összefoglalt R_p értékekből a korróziós inhibitorhatást számolhatjuk ki. Mindegyik vizsgált benzhidroxámsav származék magasabb R_p értéket eredményezett, mint az összehasonlító oldat, jelezve ezzel az elektród felületén lévő védőréteg kialakulását, mely gátolja az anódos reakciókat. Ahogy a 2. ábráról és az 1. táblázatból látható, az inhibíciós hatékonyságot tekintve a következő sorrend állítható fel:

para-klórbenzhidroxámsav > para-nitrobenzhidroxámsav > orto-klórbenzhidroxámsav > orto-metilbenzhidroxámsav > 0.5 M NaCl



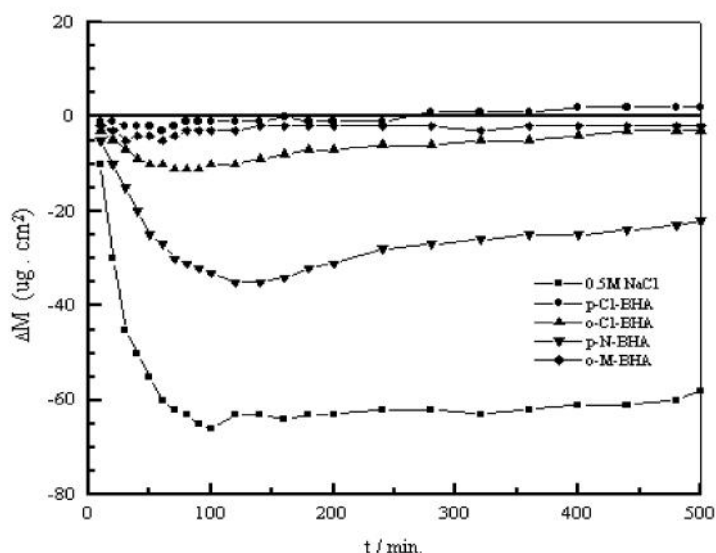
2. ábra

A réz elektródok váltóáramú impedancia Nyquist diagramjai 0.5 M NaCl-ban 0.001 M koncentrációjú inhibitor hozzáadásával ill. hozzáadása nélkül a korróziós potenciálon és szobahőmérsékleten

Elektrogravimetriai eredmények

A 3. ábra mutatja az ECQMB kísérletek eredményeit a vizsgált benzhidroxámsavakra, 0.5 M nátriumkloridban. A görbék elektród felszínén lévő tömegváltozást az idő függvényében ábrázolják. A tömegcsökkenés, ami a frekvencia növekedésből számítható, a rézkorrózió által kiváltott anyagvesztést mutatja. A 0.5 M nátriumklorid oldat inhibitor nélkül (vak próba) eredményezte a legnagyobb tömegvesztést, ami a legnagyobb korróziós sebességet jelenti. A benzhidroxámsav származékokat reprezentáló

görbéken egy szakasz az elektród tömegének hirtelen csökkenését mutatja, melyet egy relaxációs szakasz követ, ahol a tömegvesztés sebessége egy állandó értékre csökken. A para-klórbenzhidroxámsav adagolásával értük el a réz korrózióval szembeni maximális védelmét nátriumkloridban. Ugyanezen inhibitornál ha hosszabb ideig mértünk, az elektród tömege növekedett az inhibitor adszorpciója vagy az elektród felületén kialakuló komplexképződés miatt. Nehéz elkülöníteni a kétféle folyamatot.



3.ábra

Réz piezoelektrod tömeg elhajlása 0.5 M NaCl-ban 0.001 M koncentrációjú inhibitor hozzáadásával ill. hozzáadása nélkül szabad korróziós potenciálon és szobahőmérsékleten

A para-nitrobenzhidroxámsav alkalmazása szintén számottevően csökkentette a tömegvesztést. A 3. ábra azt mutatja, hogy a rézkorrózió inhibíciójának sorrendje a különböző benzhidroxámsav származékokkal megegyezik az előzőleg tárgyalt elektrokémiai eredményekkel s mint ahogy a 3. ábra jelzi, hogy az elektród felületére való inhibitor adszorpciójához idő szükséges. A legtöbb esetben a hatás 1 óra merülési idő után jelentkezett.

Konklúzió

Benzhidroxámsav származékok inhibíciós hatását vizsgáltuk rézkorrózióra, 0.5 M nátriumklorid oldatban valamint a rézelektrod viselkedését elemeztük. A vizsgált sorozatból a leghatékonyabb rézinhibitornak a para-klórbenzhidroxámsav és a para-nitrobenzhidroxámsav bizonyult. Klorid ion tartalmú oldatban az inhibitorból és a korróziós termékekből egy rosszul oldódó réteg keletkezik, mely felelős a védőhatásért. A réteg összetétele további vizsgálatokat igényel. A rézelektrod viselkedéséről semleges, vizes, kloridion tartalmú oldatokban az *in-situ* EQCMB módszer gyors, gyakorlati információkkal szolgál. A módszer nagy érzékenysége lehetővé teszi monomolekulás réteg vizsgálatát valamint az elektród felületén szimultán lejátszódó különböző folyamatok közötti különbségtevést.

Inhibition of copper corrosion in chloride solution by benzo-hydroxamic acids

A. Shaban, E. Kálmán and J. Telegdi

A comparative study was done on the inhibition effect of hydroxamic acids (substituted by chloro, methyl and nitro groups in the phenyl ring) onto copper corrosion in 0.5M NaCl solution in order to get information on the influence of substituents on efficiency and to get deeper insight into processes on the metal/solution interface. For characterisation of inhibitors electrochemical (polarisation, impedance spectroscopy) methods were applied. Results showed that p-chloro substitution provided the best inhibition effect. In a solution which contains chloride ion a poorly soluble layer is formed which is responsible for the efficacy.

IRODALOMJEGYZÉK

1. C. Fiaud 8th Eur. Symp. on Corrosion Inhibitors, Vol. 2. p. 929. Ferrara 1995.
2. H. P. Lee and K. Nobe: J. Electrochem. Soc. 133. 2035. 1986.
3. F. K. Crundwell: Electrochim. Acta 37. 2707. 1992.
4. A. Shaban, J. Telegdi and E. Kálmán: Progress in the understanding and prevention of corrosion, (ed. J. M. Costa and A. D. Mercer), Vol. 2. p.916. The Institute of Materials, London 1993.
5. B. Kurzak et al.: J. Inorg. Biochem. 38. 9. 1990.
6. D. Jope, J. Sell, H. W. Pickering and K. G. Weil: J. Electrochem. Soc. 142. 2170. 1995.
7. A. Shaban, E. Kálmán and J. Bacskai: 8th Eur. Symp. on Corrosion Inhibitors p. 951. Ferrara 1995.
8. H. W. Pickering and K. G. Weil, personnel communication.
9. Organic Synthesis, Collective Volume 1. 167. 1971.
10. F. Mansfeld, M. W. Kendig and S. Tsai Corrosion 38. 570. 1982.